

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 2 年 1 0 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号                    特 願 2 0 0 2 - 3 1 5 6 4 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 2 - 3 1 5 6 4 9 ]

出      願      人                    富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 9 3 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04226

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/714

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 服部 康志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 脇 幸吉

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体の少なくとも一方の面側に CuAu 型あるいは Cu<sub>3</sub>Au 型強磁性規則相の磁性粒子を含有する磁性層を有する磁気記録媒体であって、

前記非磁性支持体の少なくとも一方の面側に導電層を有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁性層にナノ粒子を含有する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

磁性層に含有される磁性粒子のサイズを小さくすることは、磁気記録密度を高くする上で必要である。たとえば、ビデオテープ、コンピュータテープ、ディスクなどとして広く用いられている磁気記録媒体では、強磁性体の質量が同じ場合、粒子サイズを小さくしていった方がノイズは下がる。

磁気記録密度向上に有望な磁性粒子の素材としては、CuAu 型あるいは Cu<sub>3</sub>Au 型強磁性規則合金がある。前記強磁性規則化合物は規則化時に発生する歪みのために結晶磁気異方性が大きく、磁性粒子のサイズを小さくしても強磁性を示すことが知られている（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照。）。

【0003】

一方、磁性粒子のサイズが小さくなり、磁気記録媒体の記録密度が高くなることは最小記録体積が小さくなることであり、塵埃の影響をますます受けることになる。実際、CuAu 型に属する FePt ナノ磁性体を Si 基板上に塗布、アニールして磁気記録媒体を作製したところ、塵埃が付着しやすいことが分かった。これは実用化に向けての問題となる。

【0004】

## 【特許文献 1】

特開 2002-157727 号公報

## 【特許文献 2】

国際公開第 98/22942 号パンフレット

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

以上から、本発明は、塵埃の付着が少ない磁気記録媒体を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決すべく鋭意検討の結果、本発明者は、以下に示す本発明により上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の少なくとも一方の面側に CuAu 型あるいは Cu<sub>3</sub>Au 型強磁性規則相の磁性粒子を含有する磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記非磁性支持体の少なくとも一方の面側に、導電層を有することを特徴としている。

## 【0007】

## 【発明の実施の形態】

## &lt;&lt;磁気記録媒体&gt;&gt;

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の少なくとも一方の面側に CuAu 型あるいは Cu<sub>3</sub>Au 型強磁性規則相の磁性粒子を含有する磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記非磁性支持体の少なくとも一方の面側に、導電層を有することを特徴としている。当該磁気記録媒体としては、具体的には、ビデオテープ、コンピューターテープ等の磁気テープ；フロッピー（R）ディスク、ハードディスク等の磁気ディスク；等が挙げられる。以下、本発明の磁気記録媒体について詳述する。

## 【0008】

## &lt;導電層&gt;

本発明の磁気記録媒体において、導電層は、非磁性支持体の少なくとも一方の

面側に有すればよいが、磁性層の上に導電層を設けると磁性層とヘッドの間に間隔があき、スペーシングロスにより出力が下がることから、非磁性支持体と磁性層との間に導電層を設けることが好ましい。磁性層を片側のみ設ける場合は、磁性層と同じ側に導電性層を設けても、反対側の面に導電層を設けてもよい。反対側に導電層を設ける場合は、磁性層をアニールするような場合、アニール後に設けることも可能であることから、耐熱性を考慮する必要がなくなることから素材選択の幅が広くなり好ましい。また、非磁性支持体の端面に導電層を設けてもよい。

#### 【0009】

導電層に用いられる導電性物質としては、導電性金属酸化物、カーボンブラック、あるいは導電性高分子化合物を用いることができる。本発明において用いられる導電性金属酸化物として好ましいものは結晶性の金属酸化物粒子であるが、酸素欠陥を含むもの、及び用いられる金属酸化物に対してドナーを形成する異種原子を少量含むもの等は一般的に導電性が高く特に好ましい。金属酸化物の例としては、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BaO$ 、 $MoO_3$ 、 $V_2O_5$ 等、あるいはこれらの複合酸化物が挙げられ、特に $ZnO$ 、 $TiO_2$ 及び $SnO_2$ が好ましい。異種原子を含むものとしては、例えば $ZnO$ に対しては $Al$ 、 $In$ 等の添加、 $SnO_2$ に対しては $Sb$ 、 $Nb$ 、ハロゲン元素等の添加、また $TiO_2$ に対しては $Nb$ 、 $Ta$ 等の添加が効果的である。これらの異種原子の添加量は $0.01\text{mol}\%$ ～ $30\text{mol}\%$ の範囲が好ましいが、 $0.1\text{mol}\%$ ～ $10\text{mol}\%$ であれば特に好ましい。

#### 【0010】

金属酸化物微粒子は、導電性を有し、その体積抵抗率は $10^7\Omega\text{cm}$ 以下、特に $10^5\Omega\text{cm}$ 以下 $1\Omega\text{cm}$ 以上であることが好ましい。これらの酸化物については特開昭56-143431号、同56-120519号、同58-62647号などの各公報に記載されている。更に、特公昭59-6235号公報に記載のごとく、他の結晶性金属酸化物粒子あるいは繊維状物（例えば酸化チタン）に上記の金属酸化物を付着させた導電性素材を使用してもよい。利用できる粒子サイズは $10\mu\text{m}$ 以下が好ましいが、 $2\mu\text{m}$ 以下であると分散後の安定性が良く使

用しやすいためさらに好ましい。また光散乱性をできるだけ小さくする為に、 $0.5\mu\text{m}$ 以下 $0.01\mu\text{m}$ 以上の導電性粒子を利用すると透明感光材料を形成することが可能となり特に好ましい。又、導電性材料が針状あるいは繊維状の場合はその長さは $30\mu\text{m}$ 以下で直径が $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に好ましくは長さが $25\mu\text{m}$ 以下で直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下 $0.01\mu\text{m}$ 以上であり長さ／直径比が3以上10以下である。

#### 【0011】

カーボンブラックとしては、SBETは通常、 $50\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $70\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量は通常、 $20\sim 400\text{ml}/100\text{g}$ 、好ましくは $30\sim 400\text{ml}/100\text{g}$ である。カーボンブラックの粒子径は通常、 $5\sim 80\text{nm}$ 、好ましくは $10\sim 50\text{nm}$ 、さらに好ましくは $10\sim 40\text{nm}$ である。カーボンブラックのpHは $2\sim 10$ 、含水率は $0.1\sim 10\%$ 、タッパ密度は $0.1\sim 1\text{g}/\text{ml}$ が好ましい。本発明に用いられるカーボンブラックの具体的な例としてはキャボット製BLACKPEARLS 2000、1300、1000、900、800、880、700、VULCAN XC-72、三菱化学製#3050B、#3150B、#3750B、#3950B、#950、#650B、#970B、#850B、MA-600、MA-230、#4000、#4010、コロンビアカーボン製CONDUCTEX SC、RAVEN 8800、8000、7000、5750、5250、3500、2100、2000、1800、1500、1255、1250、アクゾー製ケッチェンブラックECなどがあげられる。カーボンブラックを分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用しても、表面の一部をグラファイト化したものを使用してもかまわない。また、カーボンブラックを塗料に添加する前にあらかじめ結合剤で分散してもかまわない。これらのカーボンブラックは上記無機質粉末に対して50質量%を越えない範囲、非磁性層総質量の40%を越えない範囲で使用できる。これらのカーボンブラックは単独、または組合せで 사용할ことができる。本発明で使用できるカーボンブラックは、例えば「カーボンブラック便覧」（カーボンブラック協会編）を参考にすることができる。

#### 【0012】

本発明に用いられる導電性高分子化合物としては、例えばポリビニルベンゼンスルホン酸塩類、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、米国特許第4,108,802号、同4,118,231号、同4,126,467号、同4,137,217号に記載の4級塩ポリマー類米国特許第4,070,189号、OLS2,830,767号、特開昭61-296352号、同61-62033号等の各公報に記載のポリマーラテックス等が好ましい。

#### 【0013】

導電層の厚みとしては好ましくは10nm～700nm、より好ましくは20nm～400nm、さらに好ましくは30nm～100nmである。

#### 【0014】

磁気記録媒体の表面電気抵抗としては、 $10^{10}\Omega/\text{sq}$ 以下が好ましく、 $10^9\Omega/\text{sq}$ 以下がより好ましい。

#### 【0015】

##### <磁性層>

磁性層には磁性粒子を含有し、当該磁性粒子は以下の製造方法により製造される。

即ち、磁性粒子の製造方法は、強磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を液相法もしくは気相法等により作製する合金粒子作製工程、作製した合金粒子に酸化処理を施す酸化処理工程、酸化処理後に非酸化性雰囲気下でアニール処理を施すアニール処理工程、を有する。

以下、上記各工程を説明しながら、磁性粒子の製造方法および磁性粒子について説明する。

#### 【0016】

##### <合金粒子作製工程>

アニール処理により磁性粒子となる合金粒子は、気相法や液相法により製造することができる。量産性に優れることを考慮すると、液相法が好ましい。液相法としては、従来から知られている種々の方法を適用することができるが、これらに改良を加えた還元法を適用することが好ましく、還元法のなかでも粒径が制御しやすい逆ミセル法が特に好ましい。



**【0017】**

(逆ミセル法)

上記逆ミセル法は、少なくとも、(1) 2種の逆ミセル溶液を混合して還元反応を行う還元工程と、(2) 還元反応後に所定温度で熟成する熟成工程と、を有する。

以下、各工程について説明する。

**【0018】**

(1) 還元工程:

まず、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液(I)を調製する。

**【0019】**

前記界面活性剤としては、油溶性界面活性剤が用いられる。具体的には、スルホン酸塩型(例えば、エーロゾルOT(和光純薬製))、4級アンモニウム塩型(例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド)、エーテル型(例えば、ペンタエチレングリコールドデシルエーテル)などが挙げられる。

非水溶性有機溶媒中の界面活性剤量は、20~200g/リットルであることが好ましい。

**【0020】**

前記界面活性剤を溶解する非水溶性有機溶媒として好ましいものは、アルカン、エーテルおよびアルコール等が挙げられる。

アルカンとしては、炭素数7~12のアルカン類であることが好ましい。具体的には、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等が好ましい。

エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等が好ましい。

アルコールとしては、エトキシエタノール、エトキシプロパノール等が好ましい。

**【0021】**

還元剤水溶液中の還元剤としては、アルコール類; ポリアルコール類;  $H_2$ ;

$\text{HCHO}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 、 $\text{BH}_4^-$ 、 $\text{N}_2\text{H}_5^+$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ などを含む化合物；を単独で使用、または2種以上を併用することが好ましい。

水溶液中の還元剤量は、金属塩1モルに対して、3～50モルであることが好ましい。

#### 【0022】

ここで、逆ミセル溶液（I）溶液中の水と界面活性剤との質量比（水／界面活性剤）は、20以下となるようにすることが好ましい。質量比が20を超えると、沈殿が起きやすく、粒子も不揃いとなりやすいといった問題が生じることがある。質量比は、15以下とすることが好ましく、0.5～10とすることがより好ましい。

#### 【0023】

上記とは別に、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（II）を調製する。

界面活性剤および非水溶性有機溶媒の条件（使用する物質、濃度等）については、逆ミセル溶液（I）の場合と同様である。

なお、逆ミセル溶液（I）と同種のものまたは異種のものを使用することができる。また、逆ミセル溶液（II）溶液中の水と界面活性剤との質量比も逆ミセル溶液（I）の場合と同様であり、逆ミセル溶液（I）の質量比と同一としてもよく、異なってもよい。

#### 【0024】

金属塩水溶液に含有される金属塩としては、作製しようとする磁性粒子がCuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成し得るように、適宜選択することが好ましい。

ここで、当該CuAu型強磁性規則合金としては、FeNi、FePd、FePt、CoPt、CoAuなどが挙げられ、なかでもFePd、FePt、CoPtであることが好ましい。

Cu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金としては、Ni<sub>3</sub>Fe、FePd<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>Pt、FePt<sub>3</sub>、CoPt<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>Pt、CrPt<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>Mnが挙げられ、なかでもFePd<sub>3</sub>、FePt<sub>3</sub>、CoPt<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>Pd、Fe<sub>3</sub>Pt、Co<sub>3</sub>Ptが好まし

い。

#### 【0025】

金属塩の具体例としては、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$ 、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{CoCl}_2$ 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2$ などが挙げられる。

#### 【0026】

金属塩水溶液中の濃度（金属塩濃度として）は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{mol}/\text{ml}$ であることが好ましく、 $1 \sim 100 \mu\text{mol}/\text{ml}$ であることがより好ましい。

#### 【0027】

前記金属塩を適宜選択することで、卑な金属と貴な金属とが合金を形成した $\text{CuAu}$ 型もしくは $\text{Cu}_3\text{Au}$ 型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子が作製される。

#### 【0028】

合金粒子は後述するアニール処理によって合金相を不規則相から規則相へ変態させる必要があるが、当該変態温度を下げるために、前記2元系合金に、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{In}$ などの第三元素を加えることが好ましい。これらの第三元素は、それぞれの第三元素の前駆体を、前記金属塩溶液に予め添加しておくことが好ましい。添加量としては、2元系合金に対し、 $1 \sim 30 \text{ at}\%$ であることが好ましく、 $5 \sim 20 \text{ at}\%$ であることがより好ましい。

#### 【0029】

以上のようにして調製した逆ミセル溶液（I）と（II）とを混合する。混合方法としては、特に限定されるものではないが、還元の一均性を考慮して、逆ミセル溶液（I）を攪拌しながら、逆ミセル溶液（II）を添加していった混合することが好ましい。混合終了後、還元反応を進行させることになるが、その際の温度は、 $-5 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲で、一定の温度とすることが好ましい。

還元温度が $-5^\circ\text{C}$ 未満では、水相が凝結して還元反応が不均一になるといった

問題が生じ、30℃を超えると、凝集または沈殿が起こりやすく系が不安定となることがある。好ましい還元温度は0～25℃であり、より好ましくは5～25℃である。

ここで、前記「一定温度」とは、設定温度をT (℃) とした場合、当該TがT±3℃の範囲にあることをいう。なお、このようにした場合であっても、当該Tの上限および下限は、上記還元温度(－5～30℃)の範囲にあるものとする。

#### 【0030】

還元反応の時間は、逆ミセル溶液の量等により適宜設定する必要があるが、1～30分とすることが好ましく、5～20分とすることがより好ましい。

#### 【0031】

還元反応は、粒径分布の単分散性に大きな影響を与えるため、できるだけ高速攪拌しながら行うことが好ましい。

好ましい攪拌装置は高剪断力を有する攪拌装置であり、詳しくは、攪拌羽根が基本的にタービン型あるいはパドル型の構造を有し、さらに、その羽根の端もしくは、羽根と接する位置に鋭い刃を付けた構造であり、羽根をモーターで回転させる攪拌装置である。具体的には、ディゾルバー(特殊機化工業製)、オムニミキサー(ヤマト科学製)、ホモジナイザー(SMT製)などの装置が有用である。これらの装置を用いることにより、単分散な合金粒子を安定な分散液として合成することができる。

#### 【0032】

前記逆ミセル溶液(I)および(II)の少なくともいずれかに、アミノ基またはカルボキシ基を1～3個有する少なくとも1種の分散剤を、作製しようとする合金粒子1モル当たり、0.001～10モル添加することが好ましい。

#### 【0033】

かかる分散剤を添加することで、より単分散で、凝集の無い合金粒子を得ることが可能となる。

添加量が、0.001モル未満では、合金粒子の単分散性をより向上させられない場合があり、10モルを超えると凝集が起こる場合がある。

#### 【0034】

前記分散剤としては、合金粒子表面に吸着する基を有する有機化合物が好ましい。具体的には、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基またはスルフィン酸基を1～3個有するものであり、これらを単独または併用して用いることができる。

構造式としては、 $R-NH_2$ 、 $NH_2-R-NH_2$ 、 $NH_2-R(NH_2)-NH_2$ 、 $R-COOH$ 、 $COOH-R-COOH$ 、 $COOH-R(COOH)-COOH$ 、 $R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R(SO_3H)-SO_3H$ 、 $R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R(SO_2H)-SO_2H$ で表される化合物であり、式中のRは直鎖、分岐または環状の飽和、不飽和の炭化水素である。

### 【0035】

分散剤として特に好ましい化合物はオレイン酸である。オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、鉄等の金属粒子を保護するのに用いられてきた。オレイン酸の比較的長い（たとえば、オレイン酸は18炭素鎖を有し長さは～20オングストローム（～2nm）である。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が1つある）鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。

エルカ酸やリノール酸など類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸同様に（たとえば、8～22の間の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせて用いることができる）用いられる。オレイン酸は（オリーブ油など）容易に入手できる安価な天然資源であるので好ましい。また、オレイン酸から誘導されるオレイルアミンもオレイン酸同様有用な分散剤である。

### 【0036】

以上のような還元工程では、CuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金相中のCo、Fe、Ni、Cr等の酸化還元電位が卑な金属（-0.2V（vs. N. H. E）程度以下の金属）が還元され、極小サイズで単分散な状態で析出するものと考えられる。その後、昇温段階および後述する熟成工程において、析出した卑な金属を核とし、その表面で、Pt、Pd、Rh等の酸化還元電位が貴な金属（-0.2V（vs. N. H. E）程度以上の金属）が卑な金属で還元さ

れて置換、析出する。イオン化した卑な金属は還元剤で再度還元されて析出すると考えられる。このような繰返しによって、CuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子が得られる。

#### 【0037】

##### (2) 熟成工程:

還元反応終了後、反応後の溶液を熟成温度まで昇温する。

前記熟成温度は、30～90℃で一定の温度とすることが好ましく、その温度は、前記還元反応の温度より高くする。また、熟成時間は、5～180分とすることが好ましい。熟成温度および時間が上記範囲より高温長時間側にずれると、凝集または沈殿が起きやすく、逆に低温短時間側にずれると、反応が完結しなくなり組成が変化することがある。好ましい熟成温度および時間は40～80℃および10～150分であり、より好ましい熟成温度および時間は40～70℃および20～120分である。

#### 【0038】

ここで、前記「一定温度」とは、還元反応の温度の場合と同義（但し、この場合、「還元温度」は「熟成温度」となる）であるが、特に、上記熟成温度の範囲（30～90℃）内で、前記還元反応の温度より5℃以上高いことが好ましく、10℃以上高いことがより好ましい。5℃未満では、処方通りの組成が得られないことがある。

#### 【0039】

以上のような熟成工程では、還元工程で還元析出した卑な金属上に貴な金属が析出する。

すなわち、卑な金属上でのみ貴な金属の還元が起こり、卑な金属と貴な金属とが別々に析出することが無いため、効率良くCuAu型あるいはCu<sub>3</sub>Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を、高収率で処方組成比どおりに作製することが可能で、所望の組成に制御することができる。また、熟成の際の温度の攪拌速度を適宜調整することで、得られる合金粒子の粒径を所望なものとするができる。

#### 【0040】

前記熟成を行った後は、水と 1 級アルコールとの混合溶液で前記熟成後の溶液を洗浄し、その後、1 級アルコールで沈殿化処理を施して沈殿物を生成させ、該沈殿物を有機溶媒で分散させる洗浄・分散工程を設けることが好ましい。

かかる洗浄・分散工程を設けることで、不純物が除去され、磁気記録媒体の磁性層を塗布により形成する際の塗布性をより向上させることができる。

上記洗浄および分散は、少なくともそれぞれ 1 回、好ましくは、それぞれ 2 回以上行う。

#### 【0041】

洗浄で用いる前記 1 級アルコールとしては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール等が好ましい。体積混合比（水／1 級アルコール）は、10／1～2／1 の範囲にあることが好ましく、5／1～3／1 の範囲にあることがより好ましい。

水の比率が高くと、界面活性剤が除去されにくくなることがあり、逆に 1 級アルコールの比率が高くと、凝集を起こしてしまうことがある。

#### 【0042】

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

当該合金粒子は、単分散であるため、支持体に塗布しても、これらが凝集することなく均一に分散した状態を保つことができる。従って、アニール処理を施しても、それぞれの合金粒子が凝集することがないため、効率良く強磁性化することが可能で、塗布適性に優れる。

#### 【0043】

後述する酸化処理前の合金粒子の粒径は、ノイズを下げる観点から小さいことが好ましいが、小さすぎるとアニール後に超常磁性となり、磁気記録に不適當となることがある。一般に、1～100 nm であることが好ましく、1～20 nm であることがより好ましく、3～10 nm であることがさらに好ましい。

#### 【0044】

（還元法）

還元法で CuAu 型あるいは Cu<sub>3</sub>Au 型強磁性規則合金を形成し得る合金粒

子を作製するには種々の方法があるが、少なくとも、酸化還元電位が卑な金属（以下、単に「卑な金属」ということがある）と、酸化還元電位が貴な金属（以下、単に「貴な金属」ということがある）と、を有機溶剤もしくは水、または有機溶剤と水との混合溶液中で還元剤等を使用して還元する方法を適用することが好ましい。

卑な金属と貴な金属との還元順序は、特に限定されず、同時に還元してもよい。

#### 【0 0 4 5】

前記有機溶剤としては、アルコール、ポリアルコール等を使用することが可能で、アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられ、ポリアルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

なお、C u A u 型あるいはC u<sub>3</sub>A u 型強磁性規則合金の例としては、既述の逆ミセル法の場合と同様である。

また、貴な金属を先に析出させて合金粒子を調製する方法としては、特願 2 0 0 1 - 2 6 9 2 5 5 号の段落 1 8 ~ 3 0 等に記載の方法等を適用することができる。

#### 【0 0 4 6】

酸化還元電位が貴な金属としては、P t、P d、R h 等が好ましく用いることができ、 $H_2P t C l_6 \cdot 6 H_2O$ 、 $P t (C H_3 C O C H C O C H_3)_2$ 、 $R h C l_3 \cdot 3 H_2O$ 、 $P d (O C O C H_3)_2$ 、 $P d C l_2$ 、 $P d (C H_3 C O C H C O C H_3)_2$ 等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、0. 1 ~ 1 0 0 0  $\mu m o l / m l$  が好ましく、0. 1 ~ 1 0 0  $\mu m o l / m l$  がより好ましい。

#### 【0 0 4 7】

また、酸化還元電位が卑な金属としては、C o、F e、N i、C r を好ましく用いることができ、特に好ましくは、F e、C o である。このような金属は、 $F e S O_4 \cdot 7 H_2O$ 、 $N i S O_4 \cdot 7 H_2O$ 、 $C o C l_2 \cdot 6 H_2O$ 、 $C o (O C O C H_3)_2 \cdot 4 H_2O$ 等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、0. 1 ~ 1 0 0 0  $\mu m o l / m l$  が好ましく、0. 1 ~ 1 0 0  $\mu m o l / m$



1 がより好ましい。

#### 【 0 0 4 8 】

また、既述の逆ミセル法と同様に 2 元系合金に、第三元素を加える事で強磁性規則合金への変態温度を下げる事が好ましい。添加量としては逆ミセル法と同様である。

#### 【 0 0 4 9 】

例えば、還元剤を用いて卑な金属と貴な金属とをこの順に還元して析出させる場合、 $-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$  より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて卑な金属あるいは卑な金属と貴な金属の一部を還元したものを、貴な金属源に加え酸化還元電位が $-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$  より貴な還元剤を用いて還元した後、 $-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$  より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて還元することが好ましい。

酸化還元電位は系の pH に依存するが、酸化還元電位が $-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$  より貴な還元剤には、1, 2-ヘキサデカンジオール等のアルコール類、グリセリン類、 $\text{H}_2$ 、 $\text{HCHO}$  が好ましく用いられる。

$-0.2\text{ V (vs. N. H. E)}$  より卑な還元剤には $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 、 $\text{BH}_4^-$ 、 $\text{N}_2\text{H}_5^+$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  が好ましく用いる事ができる。

なお、卑な金属の原料として、Fe カルボニル等の 0 価の金属化合物と用いる場合は、特に卑な金属の還元剤は必要ない。

#### 【 0 0 5 0 】

貴な金属を還元析出させる際に吸着剤を存在させる事で合金粒子を安定して調製することができる。吸着剤としてはポリマーや界面活性剤を使用することが好ましい。

前記ポリマーとしては、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリN-ビニル-2ピロリドン (PVP)、ゼラチン等が挙げられる。なかでも、特に好ましくは PVP である。

また、分子量は 2 万～6 万が好ましく、より好ましくは 3 万～5 万である。ポリマーの量は生成する合金粒子の質量の 0.1～10 倍であることが好ましく、0.1～5 倍がより好ましい。

**【0051】**

吸着剤として好ましく用いられる界面活性剤は、一般式： $R-X$ 、で表される長鎖有機化合物である「有機安定剤」を含むことが好ましい。上記一般式中の $R$ は、直鎖または分岐 hidrocarbon またはフルオロカーボン鎖である「テール基」であり、通常 8～22 個の炭素原子を含む。また、上記一般式中の $X$ は、合金粒子表面に特定の化学結合を提供する部分（ $X$ ）である「ヘッド基」であり、スルフィネート（ $-SOOH$ ）、スルホネート（ $-SO_2OH$ ）、ホスフィネート（ $-POOH$ ）、ホスホネート（ $-OPO(OH)_2$ ）、カルボキシレート、およびチオール of the いくつかであることが好ましい。

**【0052】**

前記有機安定剤としては、スルホン酸（ $R-SO_2OH$ ）、スルフィン酸（ $R-SOOH$ ）、ホスフィン酸（ $R_2POOH$ ）、ホスホン酸（ $R-OPO(OH)_2$ ）、カルボン酸（ $R-COOH$ ）、チオール（ $R-SH$ ）等のいずれかであることが好ましい。これらのなかでも、逆ミセル法と同様のオレイン酸が特に好ましい。

**【0053】**

前記ホスフィンと有機安定剤との組合せ（トリオルガノホスフィン／酸等）は、粒子の成長および安定化に対する優れた制御性を提供することができる。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたは  $n$ -オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として好適に用いられる。

**【0054】**

反応は必要な合金粒子および溶媒の沸点により  $80^\circ\text{C}$ ～ $360^\circ\text{C}$  の範囲の温度で行うことが好ましく、 $80^\circ\text{C}$ ～ $240^\circ\text{C}$  がより好ましい。温度がこの温度範囲より低いと粒子が成長しないことがある。温度がこの範囲より高いと粒子は制御されないで成長し、望ましくない副産物の生成が増加することがある。

**【0055】**

合金粒子の粒径は逆ミセル法と同様で、 $1\sim 100\text{ nm}$  が好ましく、より好ましくは  $3\sim 20\text{ nm}$  であり、さらに好ましくは  $3\sim 10\text{ nm}$  である。

粒子サイズ（粒径）を大きくする方法としては種晶法が有効である。磁気記録媒体として用いるには合金粒子を最密充填することが記録容量を高くする上で好ましく、そのためには、合金粒子のサイズの標準偏差は 1 0 % 未満が好ましく、より好ましくは 5 % 以下である。

#### 【 0 0 5 6 】

粒子サイズが小さすぎると超常磁性となり好ましくない。そこで粒子サイズを大きくするため既述のように、種晶法を用いることが好ましい。その際、粒子を構成する金属より貴な金属を析出させるケースが出てくる。このとき、粒子の酸化が懸念されるため、予め粒子を水素化处理することが好ましい。

#### 【 0 0 5 7 】

合金粒子の最外層は酸化防止の観点から貴な金属にすることが好ましいが、凝集しやすいため、本発明では貴な金属と卑な金属との合金であることが好ましい。かかる構成は、既述のような、液相法によれば容易かつ効率良く実現させることができる。

#### 【 0 0 5 8 】

合金粒子合成後に溶液から塩類を除くことは、合金粒子の分散安定性を向上させる意味から好ましい。脱塩にはアルコールを過剰に加え、軽凝集を起こし、自然沈降あるいは遠心沈降させ塩類を上澄みと共に除去する方法があるが、このような方法では凝集が生じやすいため、限外濾過法を採用することが好ましい。

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

#### 【 0 0 5 9 】

合金粒子の粒径評価には透過型電子顕微鏡（TEM）を用いることができる。合金粒子もしくは磁性粒子の結晶系を決めるにはTEMによる電子回折でもよいが、X線回折を用いた方が精度が高いため好ましい。合金粒子もしくは磁性粒子の内部の組成分析には、電子線を細く絞ることができるFE-TEMにEDAXを付け評価することが好ましい。また、合金粒子もしくは磁性粒子の磁氣的性質の評価はVSMを用いて行うことができる。

#### 【 0 0 6 0 】

### 〈酸化処理工程〉

作製した合金粒子に酸化処理を施すことで、後の非酸化性雰囲気下でアニール処理を施す際の温度を高くすることなく、強磁性を有する磁性粒子を効率よく製造することができる。これは、以下に説明する現象によると考えられる。

すなわち、まず、合金粒子を酸化することで、その結晶格子上に酸素が進入する。酸素が進入した状態でアニール処理を行うと、熱により酸素が結晶格子上から脱離する。酸素が脱離することで欠陥が生じ、かかる欠陥を通じて合金を構成する金属原子の移動が容易になるため、比較的低温でも相変態が起こりやすくなると考えられる。

かかる現象は、例えば、酸化処理後の合金粒子とアニール処理を行った磁性粒子とを EXAFS（広範囲 X 線吸収微細構造）測定することで、推察される。

例えば、Fe-Pt 合金粒子で酸化処理を施さない合金粒子では、Fe 原子と、Pt 原子や Fe 原子との結合の存在が確認できる。

これに対し、酸化処理を施した合金粒子では、Fe 原子と酸素原子との結合の存在を確認できる。しかし、Pt 原子や Fe 原子との結合はほとんど見えなくなる。このことは、酸素原子により Fe-Pt、Fe-Fe の結合が切られていることを意味する。これによりアニール時に Pt 原子や Fe 原子が動きやすくなったと考えられる。

そして、当該合金粒子にアニール処理を施した後は、酸素の存在を確認することができず、Fe 原子の周りには Pt 原子や Fe 原子との結合の存在が確認できる。

### 【0061】

上記現象を考慮すれば、酸化しないと相変態が進行しにくくなりアニール処理温度を高くする必要が生じることがわかる。しかし、過度に酸化すると Fe 等の酸化されやすい金属と酸素との相互作用が強くなりすぎて金属酸化物が生成してしまうことも考えられる。

よって、合金粒子の酸化状態を制御することが重要となり、そのためには酸化処理条件を最適なものに設定する必要がある。

### 【0062】

酸化処理は、例えば、既述の液相法などにより合金粒子を作製した場合は、作製した後の合金粒子含有液に少なくとも酸素を含有するガスを供給すればよい。

このときの酸素分圧は、全圧の10～100%とすることが好ましく、15～50%とすることが好ましい。

また、酸化処理温度は、0～100℃とすることが好ましく、15～80℃とすることが好ましい。

#### 【0063】

合金粒子の酸化状態は、EXAFS等で評価することが好ましく、Fe等の卑な金属と酸素との結合数は、酸素によりFe-Fe結合、Pt-Fe結合を切るという観点から、0.5～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

#### 【0064】

〈アニール処理工程〉

酸化処理を施した合金粒子は不規則相である。既述のように不規則相では強磁性は得られない。そこで、規則相とするためには、熱処理（アニール）を施す必要がある。前記熱処理は、示差熱分析（DTA）を用い、合金粒子を構成する合金が規則不規則変態する変態温度を求め、その温度以上で行う必要がある。

上記変態温度は、通常500℃程度であるが、第三元素の添加により下がることもある。従って、アニール処理温度は150℃以上とすることが好ましく、150～500℃とすることがより好ましい。

#### 【0065】

また、粒子状態でアニール処理を施すと粒子の移動が起こりやすく融着が生じやすい。このため高い保磁力は得られるが粒子サイズが大きくなる欠点を有しやすい。従ってアニール処理は、合金粒子の凝集を防ぐ観点から、非磁性支持体上などで塗布した状態で行うことが好ましい。

さらに、非磁性支持体上で合金粒子をアニールして磁性粒子とすることで、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とすることができる。

#### 【0066】

アニール処理を施す際の雰囲気としては、相変態を効率良く進行させ合金の酸

化を防ぐため、 $H_2$ 、 $N_2$ 、Ar、He、Ne等の非酸化性雰囲気下とすることが好ましい。

特に、酸化処理により格子上に存在する酸素を脱離させる観点から、メタン、エタン、 $H_2$ 等の還元性雰囲気とすることが好ましい。さらに、粒径維持の観点から、還元性雰囲気下の磁場中でアニール処理を行うことが好ましい。なお、 $H_2$ 雰囲気とする場合は防爆の観点から、不活性ガスを混合させることが好ましい。

また、アニール時に粒子の融着を防止するために、変態温度以下、不活性ガス中で一旦アニール処理を行い、分散剤を炭化した後、還元性雰囲気中で変態温度以上でアニール処理を行うことが好ましい。このとき、必要に応じて変態温度以下の前記アニール処理後に、合金粒子からなる層上にSi系の樹脂等を塗布し、変態温度以上でアニール処理を行うことが最も好ましい態様である。

#### 【0067】

以上のようなアニール処理を施すことで、合金粒子が不規則相から規則相に相変態し、強磁性を有する磁性粒子が得られる。

#### 【0068】

また、非磁性支持体上で合金粒子をアニール処理せず、粒子の状態でアニール処理を行って磁性粒子を作製した場合は、当該磁性粒子をオープンニーダー、3本ロールミル等で混練した後、サンドグライNDER等で微分散して塗布液を調製し、公知の方法で非磁性支持体上にこれを塗布し磁性層を形成すればよい。

#### 【0069】

形成される磁性層の厚さは、適用される磁気記録媒体の種類にもよるが、 $4\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、 $4\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ であることがより好ましい。

#### 【0070】

##### <非磁性支持体>

非磁性支持体としては、磁気記録媒体に使用される非磁性支持体であれば、無機物および有機物のいずれでもよい。

無機物の非磁性支持体としては、Al、Al-Mg、Mg-Al-Zn等のM

g 合金、ガラス、石英、カーボン、シリコン、セラミックス等が用いられる。これらの支持体は耐衝撃性に優れ、また薄型化や高速回転に適した剛性を有する。また、有機物の支持体と比較して、熱に強い特徴を有している。

#### 【0071】

有機物の非磁性支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類；ポリオレフィン類；セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド（脂肪族ポリアミドやアラミド等の芳香族ポリアミドを含む）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾール；等を用いることができる。

#### 【0072】

非磁性支持体上に合金粒子を塗布するには、前記酸化処理を施した後の合金粒子含有液に必要な応じて種々の添加剤を添加して、非磁性支持体上に塗布すればよい。

このときの合金粒子の含有量は所望の濃度（ $0.01 \sim 0.1 \text{ mg/ml}$ ）とすることが好ましい。

#### 【0073】

非磁性支持体に塗布する方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート、スピスコート等が利用できる。

#### 【0074】

既述の磁性粒子の製造方法により製造される磁性粒子は、その保磁力が  $95.5 \sim 398 \text{ kA/m}$ （ $1200 \sim 5000 \text{ Oe}$ ）であることが好ましく、記録ヘッドが対応できることを考慮して  $95.5 \sim 278.6 \text{ kA/m}$ （ $1200 \sim 3500 \text{ Oe}$ ）であることがより好ましい。

また、当該磁性粒子の粒径は  $1 \sim 100 \text{ nm}$  であることが好ましく、 $3 \sim 20 \text{ nm}$  であることがより好ましく、 $3 \sim 10 \text{ nm}$  であることがさらに好ましい。

#### 【0075】

本発明の磁気記録媒体は、磁性層のほかに必要に応じて他の層を有していても

よい。例えば、ディスクの場合、磁性層の反対側の面にさらに磁性層や非磁性層を設けることが好ましい。テープの場合、磁性層の反対側の不溶性支持体面上にバック層を設けることが好ましい。

#### 【0076】

また、磁性層上に非常に薄い保護膜を形成することで、耐磨耗性を改善し、さらにその保護膜上に潤滑剤を塗布して滑り性を高めることによって、十分な信頼性を有する磁気記録媒体とすることができる。

#### 【0077】

保護膜の材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化コバルト、酸化ニッケルなどの酸化物；窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物；炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物；グラファイト、無定型カーボンなどの炭素（カーボン）；等があげられるが、特に好ましくは、一般に、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる硬質の非晶質のカーボンである。

#### 【0078】

カーボンからなるカーボン保護膜は、非常に薄い膜厚で十分な耐磨耗性を有し、摺動部材に焼き付きを生じ難いため、保護膜の材料としては好適である。

カーボン保護膜の形成方法として、ハードディスクにおいては、スパッタリング法が一般的であるが、ビデオテープ等の連続成膜を行う必要のある製品ではより成膜速度の高いプラズマCVDを用いる方法が多数提案されている。従って、これらの方法を適用することが好ましい。

中でもプラズマインジェクションCVD（PI-CVD）法は成膜速度が非常に高く、得られるカーボン保護膜も硬質かつピンホールが少ない良質な保護膜が得られると報告されている（例えば、特開昭61-130487号公報、特開昭63-279426号公報、特開平3-113824号公報等）。

#### 【0079】

このカーボン保護膜は、ビッカース硬度で $1000\text{ Kg/mm}^2$ 以上であることが好ましく、 $2000\text{ Kg/mm}^2$ 以上であることがより好ましい。また、その結晶構造はアモルファス構造であり、かつ非導電性であることが好ましい。

そして、カーボン保護膜として、ダイヤモンド状炭素（ダイヤモンドライクカ



ーボン)膜を使用した場合、この構造はラマン光分光分析によって確認することができる。すなわち、ダイヤモンド状炭素膜を測定した場合には、 $1520 \sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ にピークが検出されることによって確認することができる。炭素膜の構造がダイヤモンド状構造からずれてくるとラマン光分光分析により検出されるピークが上記範囲からずれるとともに、保護膜としての硬度も低下する。

#### 【0080】

このカーボン保護膜を形成するための炭素原料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン；エチレン、プロピレン等のアルケン；アセチレン等のアルキン；をはじめとした炭素含有化合物を用いることが好ましい。また、必要に応じてアルゴンなどのキャリアガスや膜質改善のための水素や窒素などの添加ガスを加えることができる。

#### 【0081】

カーボン保護膜の膜厚が厚いと、電磁変換特性の悪化や磁性層に対する密着性の低下が生じ、膜厚が薄いと耐磨耗性が不足する。従って、膜厚は、 $2.5 \sim 20 \text{ nm}$ とすることが好ましく、 $5 \sim 10 \text{ nm}$ とすることがより好ましい。

また、この保護膜と基板となる磁性層の密着性を改善するために、あらかじめ磁性層表面を不活性ガスでエッチングしたり、酸素等の反応性ガスプラズマに曝して表面改質する事が好ましい。

#### 【0082】

磁性層は電磁変換特性を改善するため重層構成としたり、磁性層の下に公知の非磁性下地層や中間層を有する構成としたりしていてもよい。走行耐久性および耐食性を改善するため、既述のように、上記磁性層もしくは保護膜上に潤滑剤や防錆剤を付与することが好ましい。添加する潤滑剤としては公知の炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤などが使用できる。

#### 【0083】

炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類；ステアリン酸ブチル等のエステル類；オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類；リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類；ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類；

ステアリルアミン等のアミン類；などが挙げられる。

#### 【 0 0 8 4 】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ- $n$ -プロピレンオキシド重合体  $(CF_2CF_2CF_2O)_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体  $(CF(CF_3)CF_2O)_n$  またはこれらの共重合体等である。

#### 【 0 0 8 5 】

また、炭化水素系潤滑剤のアルキル基の末端や分子内に水酸基、エステル基、カルボキシル基などの極性官能基を有する化合物が、摩擦力を低減する効果が高く好適である。

さらに、この分子量は、500～5000、好ましくは1000～3000である。500未満では揮発性が高く、また潤滑性が低いことがある。また、5000を超えると、粘度が高くなるため、スライダーとディスクが吸着しやすく、走行停止やヘッドクラッシュなどを発生しやすくなることがある。

このパーフルオロポリエーテルは、具体例的には、アウジモンド社製のFOMBLIN、デュポン社製のKRYTOXなどの商品名で市販されている。

#### 【 0 0 8 6 】

極圧添加剤としては、リン酸トリラウリル等のリン酸エステル類；亜リン酸トリラウリル等の亜リン酸エステル類；トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類；二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤；などが挙げられる。

#### 【 0 0 8 7 】

前記潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用される。これらの潤滑剤を磁性層もしくは保護膜上に付与する方法としては、潤滑剤を有機溶剤に溶解し、ワイヤーバー法、グラビア法、スピンコート法、ディップコート法等で塗布するか、真空蒸着法によって付着させればよい。

**【0088】**

防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、ピリミジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体；ベンゾチアゾール、2-メルカプトンベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体；等が挙げられる。

**【0089】**

既述のように、磁気記録媒体が磁気テープ等の場合は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面にバックコート層（バックニング層）が設けられていてもよい。バックコート層は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを公知の有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられる層である。本発明に係る導電層はバックコート層としても用いることができる。粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、また結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。また、合金粒子含有液の塗布面およびバックコート層が形成される面には、公知の接着剤層が設けられていてもよい。

**【0090】**

以上のようにして製造される磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値0.25mmにおいて、好ましくは0.1～5nm、より好ましくは1～4nmの範囲とする。このように、極めて優れた平滑性を有する表面とすることが、高密度記録用の磁気記録媒体として好ましいからである。

このような表面を得る方法として、磁性層を形成した後にカレンダー処理を施す方法が挙げられる。また、バーニッシュ処理を施してもよい。

**【0091】**

得られた磁気記録媒体は、適宜、打ち抜き機で打ち抜いたり、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断したりして使用することができる。

**【0092】****【実施例】**

以下、実施例をもとに本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 【0093】

#### [実施例 1]

(F e P t 合金粒子の作製)

高純度 N<sub>2</sub> ガス中で下記の操作を行った。

N a B H<sub>4</sub> (和光純薬製) 0. 7 6 g を水 (脱酸素: 0. 1 m g / リットル以下) 1 6 m l に溶解した還元剤水溶液に、エーロゾル O T (和光純薬製) 1 0. 8 g とデカン (和光純薬製) 8 0 m l とオレイルアミン (東京化成製) 2 m l とを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液 (I) を調製した。

### 【0094】

三シュウ酸三アンモニウム鉄 (F e (N H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) (和光純薬製) 0. 4 6 g と塩化白金酸カリウム (K<sub>2</sub>P t C l<sub>4</sub>) (和光純薬製) 0. 3 8 g とを水 (脱酸素) 1 2 m l に溶解した金属塩水溶液に、エーロゾル O T 5. 4 g とデカン 4 0 m l とを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液 (I I) を調製した。

### 【0095】

逆ミセル溶液 (I) を 2 2 °C でオムニミキサー (ヤマト科学製) で高速攪拌しながら、逆ミセル溶液 (I I) を瞬時に添加した。1 0 分後、マグネチックスターラーで攪拌しながら、5 0 °C に昇温して 6 0 分間熟成した。

オレイン酸 (和光純薬製) 2 m l を添加して、室温まで冷却した。冷却後大気中に取り出した。逆ミセルを破壊するために、水 1 0 0 m l とメタノール 1 0 0 m l との混合溶液を添加して水相と油相とに分離した。油相側に合金粒子が分散した状態が得られた。油相側を水 6 0 0 m l とメタノール 2 0 0 m l との混合溶液で 5 回洗浄した。

### 【0096】

その後、メタノールを 1 1 0 0 m l 添加して合金粒子にフロキュレーションを起こさせて沈降させた。上澄み液を除去して、ヘプタン (和光純薬製) 2 0 m l を添加して再分散した。

さらに、メタノール 1 0 0 m l 添加による沈降とヘプタン 2 0 m l 分散との沈降分散を 2 回繰り返して、最後にヘプタン 5 m l を添加して、水と界面活性剤との質量比（水／界面活性剤）が 2 の F e P t 合金粒子を含有する合金粒子含有液を調製した。

#### 【 0 0 9 7 】

得られた合金粒子について、収率、組成、体積平均粒径および分布（変動係数）の測定を行ったところ、下記のような結果が得られた。

なお、組成および収率は、I C P 分光分析（誘導結合高周波プラズマ分光分析）で測定により求めた。

体積平均粒径および分布は、T E M（透過型電子顕微鏡：日立製作所製 3 0 0 k V）により撮影した粒子を計測して統計処理して求めた。

測定用合金粒子は、調製した合金粒子含有液から合金粒子を捕集し、十分乾燥させ、電気炉で加熱した後のものを使用した。

#### 【 0 0 9 8 】

組成：P t 4 4 . 5 a t % の F e P t 合金、収率：8 5 %

平均粒径：4 . 2 n m、変動係数：5 %

#### 【 0 0 9 9 】

（酸化処理）

合金粒子が 4 質量% となるように真空脱気を行って、調製した合金粒子含有液を濃縮した。濃縮後、雰囲気気を常圧にして合金粒子を酸化するため、酸素ガスを合金粒子含有液中に供給した。酸化処理時に揮発した溶媒は、ヘプタンを加えることで補った。酸化処理後の溶液に、合金粒子含有液 1 m l 当たりオレイルアミン 0 . 0 4 m l を添加した。

#### 【 0 1 0 0 】

S n O<sub>2</sub> 分散物の作製

a) S n O<sub>2</sub> 粉末の作製

塩化第二スズ水和物 6 5 質量部と三塩化アンチモン 1 . 5 質量部とをエタノール 1 0 0 0 質量部に溶解し均一溶液を得た。この溶液に 1 m o l / l の水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液の p H が 3 になるまで滴下してコロイド状酸化第二ス

ズと酸化アンチモンとの共沈殿を得た。得られた共沈殿を 5 0 ℃ に 2 4 時間放置し赤褐色のコロイド状沈殿を得た。赤褐色コロイド状沈殿を遠心分離により分離した。

過剰なイオンを除くため沈殿に水を加え遠心分離によって水洗した。この操作を 3 回繰り返し過剰イオンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈殿 1 0 0 質量部を平均粒径 0 . 3  $\mu$  m の硫酸バリウム 5 0 質量部及び水 1 0 0 0 質量部に混合し 9 0 0 ℃ に加熱された焼成炉中に噴霧し青味がかった平均粒径 0 . 1  $\mu$  m の酸化第二スズと硫酸バリウムからなる粉末状混合物を得た。この混合物 1 g を内径が 1 . 6 c m の絶縁性シリンダに入れ、上下よりステンレス電極で 1 0 0 0 k g / c m<sup>2</sup> の圧力で加圧しながら、粉末の体積抵抗率を測定したところ 1 1  $\Omega$  c m であった。

#### 【 0 1 0 1 】

##### b) S n O<sub>2</sub> 分散物の作製

- |                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| ① a) で得られた S n O <sub>2</sub> 粉末 | 1 0 質量部   |
| ② 水                              | 1 5 0 質量部 |
| ③ アンモニア 3 0 % 水溶液                | 1 質量部     |

①～③からなる混合物をペイント・シェーカーで 1 時間分散し、均一な分散液を得た。この分散液を 2 0 0 0 r p m、3 0 分間遠心分離し粗大粒子を取り除いた。残った上澄液を 3 0 0 0 r p m、1 時間遠心分離し微細粒子からなる S n O<sub>2</sub> ペーストを得た。

#### 【 0 1 0 2 】

S i 支持体（非磁性支持体）上に表 1 に記載した面に以下の導電層を表 1 に記載した塗布量となるようにスピンコートで塗布して形成し、1 5 5 ℃ にて 1 分間乾燥した。

（導電層）

- |                                 |                          |
|---------------------------------|--------------------------|
| ・ゼラチン                           | 8 0 m g / m <sup>2</sup> |
| ・ポリエチルアクリレート                    | 2 0 m g / m <sup>2</sup> |
| ・導電体（前記 S n O <sub>2</sub> 分散物） | 表 1 記載の塗布量               |

#### 【 0 1 0 3 】

(アニール処理)

Si 支持体および導電層を塗布した Si 支持体に、酸化処理後の合金粒子含有液をスピンコートにより塗布した。塗布量は合金粒子が  $0.5 \text{ g/m}^2$  となるようにした。塗布後、昇温速度を  $50^\circ\text{C/min}$  とし  $\text{H}_2$  ガス雰囲気下の電気炉 ( $550^\circ\text{C}$ ) 中で 30 分間加熱し、 $50^\circ\text{C/min}$  で室温まで降温してアニール処理を施し、磁性粒子を含有する磁性層 (膜厚:  $50 \text{ nm}$ ) を形成し、実施例 1 の磁気記録媒体を作製した。

#### 【0104】

[実施例 2]

実施例 1 において、磁性層の反対側の面に前記導電層と同じ導電層を表 1 に記載した塗布量となるようにスピンコートで塗布して形成し、 $155^\circ\text{C}$  にて 1 分間乾燥したこと以外、実施例 1 と同様にして実施例 2 の磁気記録媒体を作製した。

#### 【0105】

[実施例 3]

実施例 2 において、支持体と磁性層との間に導電層を形成しなかったこと以外、実施例 2 と同様にして実施例 3 の磁気記録媒体を作製した。

#### 【0106】

[実施例 4]

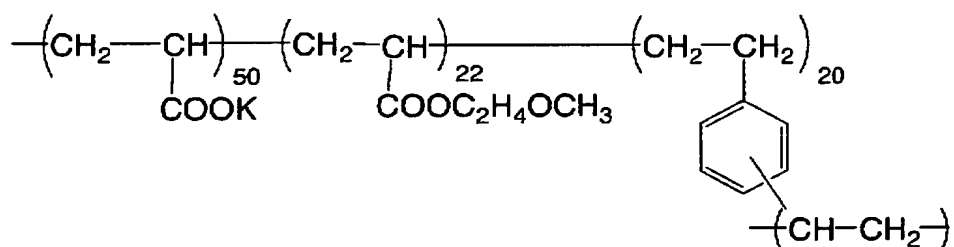
実施例 3 において、磁性層の反対側の導電層を以下の導電層に変更したこと以外、実施例 3 と同様にして実施例 4 の磁気記録媒体を作製した。

(導電層)

- |                      |                     |
|----------------------|---------------------|
| ・ゼラチン                | $80 \text{ mg/m}^2$ |
| ・下記化合物 A (導電性高分子化合物) | 表 1 記載の塗布量          |

#### 【0107】

## 【化1】



化合物 A

## 【0108】

## [実施例 5]

実施例 4 において、磁性層と支持体との間に実施例 1 で示した導電層を形成したこと以外、実施例 4 と同様にして実施例 5 の磁気記録媒体を作製した。

## 【0109】

## [実施例 6]

実施例 5 において、磁性層を両面に形成したこと以外実施例 5 と同様にして実施例 6 の磁気記録媒体を作製した。

## 【0110】

実施例 1～6、及び比較例 1 の磁気記録媒体に対し以下の評価試験を行った。

磁気特性（保磁力の測定）は、東英工業製の高感度磁化ベクトル測定機と同社製 DATA 処理装置を使用し、印加磁場 790 kA/m（10 kOe）の条件で行った。

ほこりのつきやすさは灰付着試験（集めたたばこの灰に磁気記録媒体を近づけて、磁気記録媒体に灰が付着するかどうかの評価試験）をした。

## 【0111】



【表 1】

	導電層の位置及び塗布量		磁性層	灰の付着	Hc(kA/m)	粒径 (nm)	表面電気抵抗 ( $\Omega/\text{sq}$ )
	磁性層／支持体間	磁性層の反対側					
実施例 1	SnO <sub>2</sub> (160mg/m <sup>2</sup> )	なし	片面	僅か	310.5(3900Oe)	5	10 <sup>9</sup>
実施例 2	SnO <sub>2</sub> (160mg/m <sup>2</sup> )	SnO <sub>2</sub> (160mg/m <sup>2</sup> )	片面	なし	314.5(3950Oe)	5	10 <sup>6</sup>
実施例 3	なし	SnO <sub>2</sub> (160mg/m <sup>2</sup> )	片面	なし	322.5(4050Oe)	5	10 <sup>7</sup>
実施例 4	なし	化合物 A(80mg/m <sup>2</sup> )	片面	なし	318.5(4000Oe)	5	10 <sup>8</sup>
実施例 5	SnO <sub>2</sub> (160mg/m <sup>2</sup> )	化合物 A(80mg/m <sup>2</sup> )	片面	なし	310.5(3900Oe)	5	10 <sup>6</sup>
実施例 6	SnO <sub>2</sub> (160mg/m <sup>2</sup> )	SnO <sub>2</sub> (160mg/m <sup>2</sup> )	両面	なし	314.5(3950Oe)	5	10 <sup>6</sup>
比較例 1	なし	なし	片面	多い	318.5(4000Oe)	5	10 <sup>11</sup>

## 【0 1 1 2】

表 1 より、非磁性支持体のいずれかの面に導電層を設けた実施例 1 ～ 6 の磁気記録媒体はいずれも、塵埃（灰）が付着しにくかったことが分かる。

## 【0 1 1 3】

## 【発明の効果】

以上本発明によれば、塵埃の付着が少ない磁気記録媒体を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 塵埃の付着が少ない磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性支持体の少なくとも一方の面側に C u A u 型あるいは C u<sub>3</sub>A u 型強磁性規則相の磁性粒子を含有する磁性層を有する磁気記録媒体であって、前記非磁性支持体の少なくとも一方の面側に、導電層を有する磁気記録媒体である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 1 5 6 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社